

②

(1)

JAPANESE PATENT PUBLICATION

(11) Japanese Patent Publication No. 49-4059

(44) Date of Publication: January 30, 1974

(2)

(54) WATER-SOLUBLE ELECTRODEPOSITION PAINT

(21) Application No. 43-90053

(22) Date of Filing: December 9, 1968

(3)

(57) Claim:

1. A water-soluble electrodeposition paint comprising a resin obtained by adding 10 to 70 wt% of a reaction product of drying oil with ethylene- $\alpha,\beta$ -unsaturated dibasic acid to 30 to 90 wt% of a product, obtained by reacting a butadiene homopolymer or copolymer (in which a comonomer is contained in an amount of 50 wt% or less) having a number average molecular weight of 1,000 to 7,000 or a mixture thereof with ethylene- $\alpha,\beta$ -unsaturated dibasic acid, at 70 to 130°C in a nitrogen stream; converting the mixture into a half ester simultaneously with a glycol monoether or a monohydric primary alcohol having 10 or less carbon atoms; and converting the half ester into an organic amine salt or an ammonium salt.

⑤ Int. Cl.

C 09 d 5 / 00  
C 09 d 3 / 74  
C 08 d 5 / 02  
C 09 f 7 / 00

⑤ 日本分類

24 F 0  
24 C 011  
24 E 11  
25(1) C 112  
26(3) F 12  
26(3) F 116  
19 E 3

⑨ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

⑪ 特許出願公告

昭49-4059

⑭ 公告 昭和49年(1974)1月30日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

## ⑭ 電着塗装用水溶性塗料

① 特 願 昭43-90053

② 出 願 昭43(1968)12月9日

③ 発 明 者 古谷昭夫

横浜市磯子区森町972

同 林正明

横浜市戸塚区笠間町910の11

若芝荘

同 永見浩一

川崎市末長1418の2

同 内田雅勝

鎌倉市台2の20の41大日本塗  
料株式会社大船寮

同 西野栄

横浜市港北区中山町840

同 浅田敏勝

横浜市戸塚区上飯田町1331上  
飯田団地28-306

同 長尾博賢

鎌倉市台2の20の41大日本塗  
料株式会社大船寮

同 松田博賢

守口市西郷通1の28

同 土屋晴史

茨木市春日町4の1の15大日本  
塗料株式会社茨木寮

⑦ 出 願 人 大日本塗料株式会社

大阪市此花区西野下之町38

⑧ 代 理 人 弁理士 伊藤堅太郎 外2名

## 発明の詳細な説明

本発明は電気泳動塗装において外観の非常にすぐれたしかも塗膜にウオターマークが付きにくく鉄以外の金属に対してすぐれた密着性及び硬化性を有する塗膜を得る為の水溶性塗料組成物に係る。

従来から平滑でしかも均一な塗膜を得る方法と

して電気泳動塗装方法が一般に広く使用されておりこの塗装方法には乾性油、アルキド樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アクリル酸エステル樹脂、エポキシエステル樹脂等の水溶性樹脂塗料あるいはエマルジョン型塗料が使用されている。特に乾性油系としては桐油、脱水ヒマシ油、異性化油などの共役二重結合を持つ乾性油類及び亜麻仁油、大豆油などの非共役二重結合を持つ乾性油類に親水基としてカルボキシル基を導入する方法があり上記乾性油類に無水マレイン酸を反応付加せしめアルカリで中和するいわゆをマレイン化油が広く使用されている。

又、最近ではアルカリ金属系触媒によりアニオン重合させて得られるポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体のようなポリブタジエン鎖構造を有するブタジエン系ポリマーとエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸を加熱処理して付加体を形成せしめ該生成物をアルカリ塩、アンモニウム塩あるいは有機アミン塩とした水分散性ないし水溶性組成物が知られている。しかし前記組成物を単独で電気泳動塗装に用いた場合塗膜が外観、あるいは物理的性質更には非鉄金属上での硬化性などに問題点があつた。

本発明は電気泳動塗装によつて得られた塗膜の外観即ち肌荒れ、ピンホール、エツジカバー、厚膜にしたときの凹凸等を除去し、物理的性質の向上、あるいは耐化学薬品性の向上、更に電気泳動塗装における塗膜の再溶解性の阻止、非鉄金属上での硬化遅延防止などを目的とするものである。

即ち数平均分子量1000~7000のブタジエンホモポリマー、コポリマー(但しモノマーが50重量%以下)又はこれらの混合物とエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸を反応せしめて得られる生成物30~90重量%に温度70~130℃、窒素気流下で乾性油とエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸の反応生成物10~70重量%を加え該熱融合した混合物をグリコールエーテル類

3

又は炭素数10以下の1価の1級アルコールにて同時に半エステル化し該半エステルを有機アミン塩又はアンモニウム塩とした電着塗装用水溶性塗料である。

本発明におけるブタジエン系ポリマーとしては重合体鎖中のブタジエン単位が1:2-結合もしくは1:4-結合から成るものであるが本発明者等の実験によれば1:2-結合の方がやや好ましい結果が得られた。

前記ブタジエン系ポリマーとしてはブタジエンとイソブレン、スチレン、クロロブレン、あるいはアクリルニトリル等とのコポリマーがあり前記ブタジエンとコポリマーを生成するモノマーの量は性能面及び作業性の点から50重量%以下が好ましい。尚本発明に使用されるブタジエンとしては重合体鎖の一端又は両端にカルボキシル基のような電子吸引性官能基をもつものなども含まれる。

本発明におけるエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸としては無水マレイン酸-無水マレイン酸誘導体、例えば無水クロルマレイン酸、無水シトラコン酸、無水1:2-ジエチルマレイン酸等が含まれ通常炭素数12個以下のものが好ましい。又エチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸の付加率(試料中の重量%)は通常5~20重量%、好ましくは10~15重量%である。

更に同時半エステル化反応に使用されるものとしてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、等のグリコールエーテル類あるいはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の炭素10以下の1価の1級アルコール等が使用に適する。

加えられる量は前記ブタジエン系ポリマーのエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸付加物及び乾性油のエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸付加物の各々を半エステル化するにたりる量である。

かくして得られた半エステルを有機アミン又はアンモニウムにより中和することにより有機アミ

4

ン塩又はアンモニウム塩とする。

本発明においてブタジエン系ポリマーのエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸付加物は必ず窒素気流下で70~130℃、好ましくは80~100℃に加熱しなければならない。これはあとから加えられる乾性油のエチレン- $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和二塩基酸の付加物が常温では容易に混合しない為である。仮りに前記両者を常温で混合すると相分離が起こり使用出来ない。前記両者の樹脂不揮発分についての混合比は30~90:10~70(重量)が適当である。これは塗膜の外観あるいは其の他の性質上定められたものである。

かくして得られた水溶性塗料をpH 7.5~9.0程度に調整し水で樹脂不揮発分5~20重量%になるよう希釈し該水溶液中に被塗物を陽極として浸漬後80~200V、1~5分間通電すれば均一な電着膜が形成される。

尚本発明において電気泳動塗装時のつきまわり性を改良する為にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、硫酸ソーダ等を電着塗装溶液中に50~150ppm加わえることも出来る。

本発明の組成物を使用すれば電着塗膜へのウオターマークの付着はほとんどなく更に得られた電着塗膜を焼付けて得られた塗膜は肌荒れ、ピンホール等がなく外観は従来塗膜に比較して平滑性に富み非常にすぐれ且つ耐化学薬品性なども著しく改良される。尚非鉄金属上での硬化遅延も改良されるのである。

以下本発明を実施例に従つて詳細に説明する。

#### 実施例 1

(1) 数平均分子量3070、1:2-結合91.0%、1:4-結合9%、粘度26000センチポイズ(45℃)のポリブタジエン100重量部に無水マレイン酸30重量部、オルソジクロルベンゼン100重量部、ジターシヤリブチルヒドロキントルエン2重量部を加え窒素雰囲気内で温を170℃に保つて7時間半の反応を行なう。ついで窒素の存在下で減圧し未反応無水マレイン酸を除去し褐色粘稠な残留物112重量部を得た。このものの無水マレイン酸付加率は生成物に対して11.9重量%であつた。

(2) 反応容器中にアマニ油85部をとり約30分かけて150℃に昇温させ水分を完全に除去す

5

る、次に無水マレイン酸を仕込み均一に攪拌混合し温度220℃にて10時間マレイン化反応を行なつた。(遊離の無水マレイン酸の量は0.1%以下である)

前記(1)の生成物を70重量部反応容器中に入れ窒素気流下で130℃に昇温したのち前記(2)の生成物30重量部を加わえて約1時間かけて均一に攪拌混合せしめる。ついでエチレングリコールモノエチルエーテル30重量部を加わえ135℃にて5時間半エステル化反応を行なつた後温度を70℃以下に下げてトリエチルアミンにてpH 8.2に調整する。更に水を加わえて樹脂不揮発分10重量%に希釈する。前記水溶液を塩化ビニルライニングしたタンク内に入れた後極間距離10cm、極比1:1、浴温25℃に保つて0.8×70×150mmのリン酸亜鉛系の表面処理を施した軟鋼板を陽極として浸漬し140V、2分間の電気泳動塗装を行なつた。ついで引き上げて水洗し160℃、30分間の焼付け処理を行なう。得られた塗膜は肌荒れ、塗膜にウォーターマークがつきにくくその他の性質も非常にすぐれていた。

#### 実施例 2

(1) 数平均分子量4000、1・2-結合91%、1・4-結合9%、粘度約30000センチポイズ(45℃)ポリブタジエン100重量部に無水マレイン酸30重量部、オルソジクロロベンゼン100重量部、ジターシャリブチルヒドロキソトルエン2重量部を加わえ実施例1の(1)と同様の条件により反応を行なつた。収量は約110重量部で無水マレイン酸付加率は11%であつた。

(2) キリ油80重量部をとり約30分かけて150℃に温度を上げ水分を完全に除去した後無水マレイン酸20重量部を加わえて190℃、5時間のマレイン化反応を行なう。(遊離の無水マレイン酸は0.1%以下であつた。)

前記(1)の生成物80重量部を窒素気流下で100℃に温度を上げて前記(2)の生成物を20重量部を徐々に加わえ均一に攪拌混合せしめた後エチレングリコールモノブチルエーテル30重量部を加えて140℃に昇温し5時間の半エステル化反応を行なう。温度を下げてジメチルエタノールアミンでpH 8.50に調整しついで樹脂不揮発分10重量%になるよう水で希釈する。前記実施例

6

1と同種の試験板を同じ条件で浸漬し140V、2分間の電気泳動装置を行なつた後引き上げて水洗し、150℃、30分焼付ける。得られた塗膜は外観良好、ウォーターマークがつきにくく、上塗り塗料の吸込みもなく更に其の他の物理的性質も非常にすぐれていた。

#### 実施例 3

前記実施例2の(1)で得られた生成物50重量部と前記実施例1の(2)で得られた生成物50重量部と実施例1と同様の条件で混合せしめエチレングリコールモノエチルエーテル30重量部を加わえて135℃、5時間の半エステル化反応を行ない温度を70℃以下に下げてトリエチルアミンにてpH 8.00に調整する。水で樹脂不揮発分10重量%に希釈して前記実施例1と同じ条件で電気泳動塗装及び焼付け処理を行なつた。得られた塗膜は外観がすぐれ、ウォーターマークがつきにくくしかも其の他の物理的性質特に非鉄金属上での密着性などにすぐれたものであつた。

比較表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	註(1) 比較例
註(2) 塩水噴霧性	±2mm	±2mm	±2mm	±8mm
註(3) 耐アルカリ性	24 時間	24 時間	29 時間	10 時間
註(4) 耐酸性	96 時間	96 時間	96 時間	48 時間
註(5) 硬 度	2H	2H	2H	3H
註(6) 塗膜外観	◎	◎	◎	△
註(7) ウォーター マーク	なし	なし	なし	有り
註(8) 真ちゅう板 上の硬度	F	F~H	F~H	4B 以下

註(1) 比較例は本発明実施例1の(1)で得られた生成物をジエチルアミンにてpH 8.00に調整し実施例1と同じ条件で塗装し焼付けたものである。

7

- 註(2) J I S - Z - 2 3 7 1の方法により5%食塩水を250時間(35±2℃)噴霧した後セロテープによるカット部のハクリ幅を示す。
- 註(3) 5%、NaOH水溶液に浸漬し塗膜にフクレ等の異状が生じるまでの時間。
- 註(4) 5%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に浸漬し塗膜にフクレ等の異状が生じるまでの時間。
- 註(5) J I S - K - 5 6 2 2の鉛筆硬度を示す。
- 註(6) 焼付後の塗膜を目で判定。◎印は凹凸などがなく平滑性に富み非常に良好、△印は外観が劣る。
- 註(7) 電気泳動塗装した試験板を水洗、空気乾燥し塗膜表面から完全に水分がなくなつたら約0.5ccの水滴による凹凸が出来たかどうかが目視判定。
- 註(8) 真ちゅう板上に本発明各実施例と同じ条件で電気泳動塗装し同じ条件

8

で焼付けた場合の鉛筆硬度。

- 尚この比較表に使用した試験板の塗膜厚は約20μである。この比較表からも明らかな如く従来のものは塗膜外観(ピンホール、肌あれ、エッジカバー、厚膜にしたときの凹凸)ウォーターマーク、非鉄金属板上での硬化などで本発明組成物にくらべて著しく劣るものである。

#### ⑤特許請求の範囲

- 10 1 数平均分子量1000～7000のブタジエンホモポリマー、コポリマー(但しモノマーが50重量%以下)又はこれらの混合物とエチレン-α・β-不飽和二塩基酸を反応せしめて得られる生成物30～90重量%に温度70～130℃、
- 15 窒素気流下で乾性油とエチレン-α・β-不飽和二塩基酸の反応生成物10～70重量%を加え、該混合物をグリコールモノエーテル類又は炭素数10以下の1価1級アルコールにて同時に半エステル化し該半エステル化物を有機アミン塩又はアンモニウム塩とした樹脂からなる電着塗装用水溶性塗料。